

**VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT
AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS**

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 98/401 HDE	WEITERES VORGEHEN	siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5
Internationales Aktenzeichen PCT / EP 99/ 02947	Internationales Anmelde datum (Tag/Monat/Jahr) 30/04/1999	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 08/05/1998
Anmelder		
HERBERTS GMBH & CO. KG		

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 3 Blätter.

Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. Grundlage des Berichts

- a. Hinsichtlich der Sprache ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

- Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.
- b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das
- in der internationalen Anmeldung in Schriftlicher Form enthalten ist.
- zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen (siehe Feld I).

3. Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).

4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfindung

- wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.
- wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

5. Hinsichtlich der Zusammenfassung

- wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.
- wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der Zeichnungen ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. ---

- wie vom Anmelder vorgeschlagen
- weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.
- weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

keine der Abb.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONALES RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 99/02947

A. Klassifizierung des Anmeldungsgegenstandes
IPK 6 C09D5/44

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C09D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 639 361 A (KLAUS HÜMKE ET AL.) 17. Juni 1997 (1997-06-17) Spalte 1, Zeile 13 - Zeile 20 Spalte 2, Zeile 56 Spalte 7, Zeile 22 - Zeile 27; Anspruch 1 Zusammenfassung ---	1-8
X	US 5 089 101 A (HIROKAZU HAYASHI ET AL.) 18. Februar 1992 (1992-02-18) Spalte 3, Zeile 55 - Zeile 60 Spalte 7, Zeile 1 - Zeile 26; Ansprüche 1,6 ---	1-8
A	US 5 739 185 A (HIDEHIKO HANEISHI ET AL.) 14. April 1998 (1998-04-14) Spalte 7, Zeile 12 - Spalte 8, Zeile 13; Anspruch 1 ---	1-8
		-/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

*'A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

*'E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldeatum veröffentlicht worden ist

*'L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

*'O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

*'P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldeatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

*'T' Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldeatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

*'X' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

*'Y' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

*& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

20. August 1999

22.09.1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Barbro Nilsson

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONALES
FORSCHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP 99/02947

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 785 034 A (KANSAI PAINT CO. LTD.) 23. Juli 1997 (1997-07-23) Seite 7, Zeile 51 -Seite 8, Zeile 6; Anspruch 1 Zusammenfassung ---	1-8
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 9833 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A14, AN 98-379801 XP002900576 & JP 10 110124 A (NIPPON PAINT CO LTD), 28. April 1998 (1998-04-28) Zusammenfassung -----	1-8

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/02947

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 5639361 A	17-06-1997	DE 4308428 A AT 169949 T BR 9406005 A CN 1119452 A,B DE 59406737 D WO 9421736 A EP 0689568 A ES 2123129 T JP 8507808 T		22-09-1994 15-09-1998 02-01-1996 27-03-1996 24-09-1998 29-09-1994 03-01-1996 01-01-1999 20-08-1996
US 5089101 A	18-02-1992	JP 2229869 A		12-09-1990
US 5739185 A	14-04-1998	JP 8060047 A JP 8120495 A EP 0705888 A US 5824424 A		05-03-1996 14-05-1996 10-04-1996 20-10-1998
EP 785034 A	23-07-1997	JP 9192588 A CA 2195607 A US 5756221 A		29-07-1997 23-07-1997 26-05-1998
JP 10110124 A	28-04-1998	KEINE		

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**VERTRAG JBL. DIE INTERNATIONALE ZUS. NARBEIT
AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS**

Absender: INTERNATIONALE RECHERCHENBEHÖRDE

PCT

Literatur

An PATENTANWALTSKANZLEI ZOUNEK z.H. Plate, Jürgen Industriepark Kalle-Albert D-65174 Wiesbaden GERMANY 	Kanzlei MITTEILUNG ÜBER DIE ÜBERMITTLUNG DES INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHTS ODER DER ERKLÄRUNG 8. Sep. 1999 ZOUNEK <small>(Regel 44.1 PCT)</small> <small>Dr. Kanz WU (Ausg. 2)</small>
Aktenzeichen des Annehmers oder Anwalts 98/401 HDE	WEITERES VORGEHEN <small>siehe Punkte 1 und 4 unten</small> Internationales Anmeldedatum <small>(Tag/Monat/Jahr)</small> 30/04/1999 <small>Dr. Kanz</small>
Annehmer HERBERTS GMBH & CO. KG	<small>zur Kenntnahmeahme und mit der Bitte um Änderung bis zum Literatur folgt / anbei Bestätigung / Tel.</small>

1. Dem Annehmer wird mitgeteilt, daß der internationale Recherchenbericht erstellt wurde und ihm hiermit übermittelt wird.

Einreichung von Änderungen und einer Erklärung nach Artikel 19:

Der Annehmer kann auf eigenen Wunsch die Ansprüche der internationalen Anmeldung ändern (siehe Regel 46):

Bis wann sind Änderungen einzureichen?

Die Frist zur Einreichung solcher Änderungen beträgt üblicherweise zwei Monate ab der Übermittlung des internationalen Recherchenberichts; weitere Einzelheiten sind den Anmerkungen auf dem Beiblatt zu entnehmen.

Wo sind Änderungen einzureichen?

Unmittelbar beim Internationalen Büro der WIPO, 34, CHEMIN des Colombettes, CH-1211 Genf 20,
Telefaxnr.: (41-22) 740.14.35

Nähere Hinweise sind den Anmerkungen auf dem Beiblatt zu entnehmen.

2. Dem Annehmer wird mitgeteilt, daß kein internationaler Recherchenbericht erstellt wird und daß ihm hiermit die Erklärung nach Artikel 17(2)a) übermittelt wird.

3. Hinsichtlich des Widerspruchs gegen die Entrichtung einer zusätzlichen Gebühr (zusätzlicher Gebühren) nach Regel 40.2 wird dem Annehmer mitgeteilt, daß

der Widerspruch und die Entscheidung hierüber zusammen mit seinem Antrag auf Übermittlung des Wortlauts sowohl des Widerspruchs als auch der Entscheidung hierüber an die Bestimmungsämter dem Internationalen Büro übermittelt werden

noch keine Entscheidung über den Widerspruch vorliegt; der Annehmer wird benachrichtigt, sobald eine Entscheidung getroffen wurde.

4. Weitere Vorgehen: Der Annehmer wird auf folgendes aufmerksam gemacht:

Kurz nach Ablauf von 18 Monaten seit dem Prioritätsdatum wird die internationale Anmeldung vom Internationalen Büro veröffentlicht. Will der Annehmer die Veröffentlichung verhindern oder auf einen späteren Zeitpunkt verschieben, so muß gemäß Regel 90 bzw. 90^{a,b} vor Abschluß der technischen Vorbereitungen für die internationale Veröffentlichung eine Erklärung über die Zurücknahme der internationalen Anmeldung oder des Prioritätsanspruchs beim Internationalen Büro eingehen.

Innerhalb von 19 Monaten seit dem Prioritätsdatum ist ein Antrag auf internationale vorläufige Prüfung einzureichen, wenn der Annehmer den Eintritt in die nationale Phase bis zu 30 Monaten seit dem Prioritätsdatum (in manchen Ämtern sogar noch länger) verschieben möchte.

Innerhalb von 20 Monaten seit dem Prioritätsdatum muß der Annehmer die für den Eintritt in die nationale Phase vorgeschriebenen Handlungen vor allen Bestimmungsämttern vornehmen, die nicht innerhalb von 19 Monaten seit dem Prioritätsdatum in der Anmeldung oder einer nachträglichen Auswahlserklärung ausgewählt wurden oder nicht ausgewählt werden konnten, da für sie Kapitel II des Vertrages nicht verbindlich ist.

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL-2200 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Nathalie Otwinkel
--	---

THIS PAGE BLANK (USPTO)

ANMERKUNGEN ZU FORMBLATT PCT/ISA/220

Diese Anmerkungen sollen grundlegende Hinweise zur Einreichung von Änderungen gemäß Artikel 19 geben. Diesen Anmerkungen liegen die Erfordernisse des Vertrags über die internationale Zusammenarbeit auf dem Gebiet des Patentwesens (PCT), der Ausführungsordnung und der Verwaltungsvorschriften zu diesem Vertrag zugrunde. Bei Abweichungen zwischen diesen Anmerkungen und obengenannten Texten sind letztere maßgebend. Nähere Einzelheiten sind dem PCT-Leitfaden für Anmelder, einer Veröffentlichung der WIPO, zu entnehmen.

Die in diesen Anmerkungen verwendeten Begriffe "Artikel", "Regel" und "Abschnitt" beziehen sich jeweils auf die Bestimmungen des PCT-Vertrags, der PCT-Ausführungsordnung bzw. der PCT-Verwaltungsvorschriften.

HINWEISE ZU ÄNDERUNGEN GEMÄSS ARTIKEL 19

Nach Erhalt des internationalen Recherchenberichts hat der Anmelder die Möglichkeit, einmal die Ansprüche der internationalen Anmeldung zu ändern. Es ist jedoch zu betonen, daß, da alle Teile der internationalen Anmeldung (Ansprüche, Beschreibung und Zeichnungen) während des internationalen vorläufigen Prüfungsverfahrens geändert werden können, normalerweise keine Notwendigkeit besteht, Änderungen der Ansprüche nach Artikel 19 einzureichen, außer wenn der Anmelder z.B. zum Zwecke eines vorläufigen Schutzes die Veröffentlichung dieser Ansprüche wünscht oder ein anderer Grund für eine Änderung der Ansprüche vor ihrer internationalen Veröffentlichung vorliegt. Weiterhin ist zu beachten, daß ein vorläufiger Schutz nur in einigen Staaten erhältlich ist.

Welche Teile der Internationalen Anmeldung können geändert werden?

Im Rahmen von Artikel 19 können nur die Ansprüche geändert werden.

In der internationalen Phase können die Ansprüche auch nach Artikel 34 vor der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde geändert (oder nochmals geändert) werden. Die Beschreibung und die Zeichnungen können nur nach Artikel 34 vor der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde geändert werden.

Beim Eintritt in die nationale Phase können alle Teile der internationalen Anmeldung nach Artikel 28 oder gegebenenfalls Artikel 41 geändert werden.

Bis wann sind Änderungen einzureichen?

Innerhalb von zwei Monaten ab der Übermittlung des internationalen Recherchenberichts oder innerhalb von sechzehn Monaten ab dem Prioritätsdatum, je nachdem, welche Frist später abläuft. Die Änderungen gelten jedoch als rechtzeitig eingereicht, wenn sie dem Internationalen Büro nach Ablauf der maßgebenden Frist, aber noch vor Abschluß der technischen Vorbereitungen für die internationale Veröffentlichung (Regel 46.1) zugehen.

Wo sind Änderungen nicht einzureichen?

Die Änderungen können nur beim Internationalen Büro, nicht aber beim Anmeldeamt oder der Internationalen Recherchenbehörde eingereicht werden (Regel 46.2).

Falls ein Antrag auf internationale vorläufige Prüfung eingereicht wurde/wird, siehe unten.

In welcher Form können Änderungen erfolgen?

Eine Änderung kann erfolgen durch Streichung eines oder mehrerer ganzer Ansprüche, durch Hinzufügung eines oder mehrerer neuer Ansprüche oder durch Änderung des Wortlauts eines oder mehrerer Ansprüche in der eingereichten Fassung.

Für jedes Anspruchsblatt, das sich aufgrund einer oder mehrerer Änderungen von dem ursprünglich eingereichten Blatt unterscheidet, ist ein Ersatzblatt einzureichen.

Alle Ansprüche, die auf einem Ersatzblatt erscheinen, sind mit arabischen Ziffern zu numerieren. Wird ein Anspruch gestrichen, so brauchen die anderen Ansprüche nicht neu nummeriert zu werden. Im Fall einer Neunumerierung sind die Ansprüche fortlaufend zu nummerieren (Verwaltungsvorschriften, Abschnitt 205 b)).

Die Änderungen sind in der Sprache abzufassen, in der die internationale Anmeldung veröffentlicht wird.

Welche Unterlagen sind den Änderungen beizufügen?

Begleitschreiben (Abschnitt 205 b)):

Die Änderungen sind mit einem Begleitschreiben einzureichen.

Das Begleitschreiben wird nicht zusammen mit der internationalen Anmeldung und den geänderten Ansprüchen veröffentlicht. Es ist nicht zu verwechseln mit der "Erklärung nach Artikel 19(1)" (siehe unten, "Erklärung nach Artikel 19 (1)").

Das Begleitschreiben ist nach Wahl des Anmelders in englischer oder französischer Sprache abzufassen. Bei englischsprachigen internationalen Anmeldungen ist das Begleitschreiben aber ebenfalls in englischer, bei französischsprachigen internationalen Anmeldungen in französischer Sprache abzufassen.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF THE RECORDING
OF A CHANGE(PCT Rule 92bis.1 and
Administrative Instructions, Section 422)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

DUPONT PERFORMANCE COATINGS GMBH &
CO.KG
Christbusch 25
D-42285 Wuppertal
ALLEMAGNE

Date of mailing (day/month/year)
08 February 2000 (08.02.00)

Applicant's or agent's file reference
98/401 HDE

International application No.
PCT/EP99/02947

IMPORTANT NOTIFICATION

International filing date (day/month/year)
30 April 1999 (30.04.99)

1. The following indications appeared on record concerning:

the applicant the inventor the agent the common representative

Name and Address:

HERRERTS GMBH & CO. KG
Christbusch 25
D-42285 Wuppertal
Germany

State of Nationality

DE

State of Residence

DE

Telephone No.

Facsimile No.

Teleprinter No.

2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:

the person the name the address the nationality the residence

Name and Address:

DUPONT PERFORMANCE COATINGS GMBH &
CO.KG
Christbusch 25
D-42285 Wuppertal
Germany

State of Nationality

DE

State of Residence

DE

Telephone No.

Facsimile No.

Teleprinter No.

3. Further observations, if necessary:

4. A copy of this notification has been sent to:

<input checked="" type="checkbox"/> the receiving Office	<input type="checkbox"/> the designated Offices concerned
<input type="checkbox"/> the International Searching Authority	<input checked="" type="checkbox"/> the elected Offices concerned
<input checked="" type="checkbox"/> the International Preliminary Examining Authority	<input type="checkbox"/> other:

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

Authorized officer

N. Lindner

Telephone No.: (41-22) 338.83.38

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF THE RECORDING
OF A CHANGE(PCT Rule 92bis.1 and
Administrative Instructions, Section 422)Date of mailing (day/month/year)
08 February 2000 (08.02.00)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

DUPONT PERFORMANCE COATINGS GMBH &
CO.KG
Christbusch 25
D-42285 Wuppertal
ALLEMAGNE

Applicant's or agent's file reference 98/401 HDE	IMPORTANT NOTIFICATION
International application No. PCT/EP99/02947	International filing date (day/month/year) 30 April 1999 (30.04.99)

1. The following indications appeared on record concerning:

the applicant the inventor the agent the common representative

Name and Address PLATE, Jürgen Patentanwaltskanzlei Zounek Industriepark Kalle-Albert D-65174 Wiesbaden	State of Nationality	State of Residence
	Telephone No.	
	Facsimile No.	
	Teleprinter No.	

2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:

the person the name the address the nationality the residence

Name and Address	State of Nationality	State of Residence
	Telephone No.	
	Facsimile No.	
	Teleprinter No.	

3. Further observations, if necessary:

The agent has renounced his appointment.

4. A copy of this notification has been sent to:

<input checked="" type="checkbox"/> the receiving Office	<input type="checkbox"/> the designated Offices concerned
<input type="checkbox"/> the International Searching Authority	<input checked="" type="checkbox"/> the elected Offices concerned
<input checked="" type="checkbox"/> the International Preliminary Examining Authority	<input type="checkbox"/> other:

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer N. Lindner Telephone No.: (41-22) 338.83.38
---	--

THIS PAGE BLANK (USPTO)

T/N

FENT COOPERATION TREA

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION
(PCT Rule 61.2)

To:

Assistant Commissioner for Patents
 United States Patent and Trademark
 Office
 Box PCT
 Washington, D.C.20231
 ÉTATS-UNIS D'AMÉRIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 03 January 2000 (03.01.00)	To: Assistant Commissioner for Patents United States Patent and Trademark Office Box PCT Washington, D.C.20231 ÉTATS-UNIS D'AMÉRIQUE
International application No. PCT/EP99/02947	Applicant's or agent's file reference 98/401 HDE
International filing date (day/month/year) 30 April 1999 (30.04.99)	Priority date (day/month/year) 08 May 1998 (08.05.98)
Applicant HÖNIG, Helmut et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:

30 November 1999 (30.11.99)

in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election was

was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer Jean-Marie McAdams Telephone No.: (41-22) 338.83.38
---	--

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM
GEBIET DES PATENTWESENS**

PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT PCT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 98/401 HDE	WEITERES VORGEHEN	siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsbericht (Formblatt PCT/IPEA/416)
Internationales Aktenzeichen PCT/EP99/02947	Internationales Anmelde datum (Tag/Monat/Jahr) 30/04/1999	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag) 08/05/1998
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C09D5/44		
Anmelder DUPONT PERFORMANCE COATINGS GMBH & CO KG		

<p>1. Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationale vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.</p> <p>2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 3 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.</p> <p><input type="checkbox"/> Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).</p> <p>Diese Anlagen umfassen insgesamt Blätter.</p>
<p>3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:</p> <ul style="list-style-type: none"> I <input checked="" type="checkbox"/> Grundlage des Berichts II <input type="checkbox"/> Priorität III <input type="checkbox"/> Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit IV <input type="checkbox"/> Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung V <input checked="" type="checkbox"/> Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderische Tätigkeit und der gewerbliche Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung VI <input type="checkbox"/> Bestimmte angeführte Unterlagen VII <input type="checkbox"/> Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung VIII <input type="checkbox"/> Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 30/11/1999	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 27.07.00
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter Boonen, J Tel. Nr. +49 89 2399 8513

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP99/02947

I. Grundlage des Berichts

1. Dieser Bericht wurde erstellt auf der Grundlage (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigefügt, weil sie keine Änderungen enthalten.*):

Beschreibung, Seiten:

1-12 ursprüngliche Fassung

Patentansprüche, Nr.:

1-8 ursprüngliche Fassung

2. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

Beschreibung, Seiten:
 Ansprüche, Nr.:
 Zeichnungen, Blatt:

3. Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)):

4. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erforderlichen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche 1-8 Nein: Ansprüche
Erforderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche 1-8 Nein: Ansprüche
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche 1-8 Nein: Ansprüche

2. Unterlagen und Erklärungen

siehe Beiblatt

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Zu Punkt V

Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Die vorliegende Ansprüche 1 bis 8 sind neu und erfinderisch nach Artikel 33(2,3) PCT.

Die vorliegende Anmeldung beansprucht Homo- oder Copolymeres des 2-Äthylhexylacrylats als Antikratermittel in kathodisch abscheidbaren Elektrotauchlacken einzusetzen.

Das Dokument D1 US-A-5 639 361 erläutert die Verwendung von 2-Ethylhexylmethacrylat. Als Antikratermittel werden anderer Verbindungen eingesetzt.

Das Dokument D2 US-A-5 089 101 erläutert nicht die Verwendung von Homo- oder Copolymeren von 2-Ethylhexylacrylat.

Zu Punkt VII

Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung

1. Im Widerspruch zu den Erfordernissen der Regel 5.1 a) ii) PCT werden in der Beschreibung weder der in den Dokumenten D1 und D2 offenbare einschlägige Stand der Technik noch diese Dokumente angegeben.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM
GEBIET DES PATENTWESENS**

Absender: MIT DER INTERNATIONALEN VORLÄUFIGEN
PRÜFUNG BEAUFTRAGTE BEHÖRDE

An:

DUPONT PERFORMANCE COATINGS GMBH &
CO.KG

Christbusch 25
D-42285 Wuppertal
ALLEMAGNE

J. Dr. Blum

DPC PATENTS / LICENSES	
07. Aug. 2000	
Frist:	Absendeadatum (Tag/Monat/Jahr)
Vorfrist:	27.07.00

PCT

**MITTEILUNG ÜBER DIE ÜBERSENDUNG
DES INTERNATIONALEN VORLÄUFIGEN
PRÜFUNGSBERICHTS**

(Regel 71.1 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts

98/401 HDE = 987038

WICHTIGE MITTEILUNG

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP99/02947

Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr)
30/04/1999

Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr)
08/05/1998

Anmelder

DUPONT PERFORMANCE COATINGS GMBH & CO KG

1. Dem Anmelder wird mitgeteilt, daß ihm die mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde hiermit den zu der internationalen Anmeldung erstellten internationalen vorläufigen Prüfungsbericht, gegebenenfalls mit den dazugehörigen Anlagen, übermittelt.
2. Eine Kopie des Berichts wird - gegebenenfalls mit den dazugehörigen Anlagen - dem Internationalen Büro zur Weiterleitung an alle ausgewählten Ämter übermittelt.
3. Auf Wunsch eines ausgewählten Amtes wird das Internationale Büro eine Übersetzung des Berichts (jedoch nicht der Anlagen) ins Englische anfertigen und diesem Amt übermitteln.

4. ERINNERUNG

Zum Eintritt in die nationale Phase hat der Anmelder vor jedem ausgewählten Amt innerhalb von 30 Monaten ab dem Prioritätsdatum (oder in manchen Ämtern noch später) bestimmte Handlungen (Einreichung von Übersetzungen und Entrichtung nationaler Gebühren) vorzunehmen (Artikel 39 (1)) (siehe auch die durch das Internationale Büro im Formblatt PCT/IB/301 übermittelte Information).

Ist einem ausgewählten Amt eine Übersetzung der internationalen Anmeldung zu übermitteln, so muß diese Übersetzung auch Übersetzungen aller Anlagen zum internationalen vorläufigen Prüfungsbericht enthalten. Es ist Aufgabe des Anmelders, solche Übersetzungen anzufertigen und den betroffenen ausgewählten Ämtern direkt zuzuleiten.

Weitere Einzelheiten zu den maßgebenden Fristen und Erfordernissen der ausgewählten Ämter sind Band II des PCT-Leitfadens für Anmelder zu entnehmen.

Name und Postanschrift der mit der internationalen Prüfung
beauftragten Behörde



Europäisches Patentamt

D-80298 München

Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d

Fax: +49 89 2399 - 4465

Bevollmächtigter Bediensteter

Mastropietro, M

Tel. +49 89 2399-8092



THIS PAGE BLANK (USPTO)

PCT

WORLD INTELLECTUAL PROPERTY ORGANIZATION
International BureauINTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT
COOPERATION TREATY (PCT)

(51) International Patent Classification ⁶ : C09D 5/44	A1	(11) Int. Publication WO 99/58616 Number: (43) Int. Publication 18 November Date: 1999 (18.11.1999)
(21) Int. Application Number: PCT/EP99/02947 (22) Int. Filing Date: 30 April 1999 (30.04.1999)		(81) Designated States: BR, CA, CN, CZ, HR, HU, JP, KR, MX, PL, RO, RU, SI, TR, US, ZA ; European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE) Published <i>With international search report.</i>
(30) Priority Data A 775/98 Filed on 08 May 1998 AT (08.05.1998)		 <i>Before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of the receipt of amendments.</i>
(71) Applicant: HERBERTS GMBH & CO. KG Christbusch 25, D-42285 Wuppertal ; (DE). [DE/DE]. <i>(for all designated states except US)</i>		
(72) Inventors; and (75) Inventors/Applicants: HONIG, Helmut Notstrasse 11, A-8062 Komberg ; (AT) [AT/DE]. PAMPOUCHIDIS, Georg AT DE AT PAMPOUCHIDIS, Georg Obere Teichstrasse 31, A-8010 Graz ; (AT) [AT/AT]. HOBISCH, Gerald AT AT AT HOBISCH, Gerald Prof.F.-Spathring 25/21, A-8042 Graz ; (AT) [AT/AT].		
(74) Agent: PLATE, Jürgen Patentanwaltskanzlei Zounek, Industriepark Kalle-Albert, D-65174 Wiesbaden ; (DE).		
(54) ELECTRO-DIPCOATING BATHS WITH ADDITIVES PREVENTING THE Title: FORMATION OF CRATERS IN THE BAKED COATING No Image Available.		
(57) Abstract The invention relates to the use of homopolymers or copolymers of 2-ethylhexylacrylate as additives in aqueous, cathodically deposited coatings for suppressing the formation of surface impurities in coatings. The percentage by mass of comonomers in the monomer mixture used to produce the copolymers does not exceed 35 %.		

EXAMINER
DRAFTED BY CIVILIAN

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Elektrotauchlackbäder mit Zusätzen, die die Bildung von Kratern im eingebraunten Lackfilm verhindern

Die Erfindung betrifft Zusatzstoffe zu Elektrotauchlackbädern, die die Bildung von Oberflächen-Unregelmäßigkeiten (Kratern) im eingebraunten Lackfilm verhindern.

Bei der Herstellung von Automobilen werden bekanntermaßen aus Blechcoils durch Stanzen und Verformen, Nieten und Schweißen Karosserieteile bzw. ganze Karossen hergestellt. Üblicherweise werden die Bleche oder Blechteile geölt oder beispielsweise mit Ziehfetten, Gleitmitteln, Schneidölen ausgerüstet, um einen reibungslosen Ablauf des Transports zu gewährleisten, die Stanzen und Pressen zu schonen usw. Eine Reinigung und Entfettung der Rohkarossen erfolgt erst in der Vorbehandlungszone, danach werden die Rohkarossen phosphatiert, und die erste Lackschicht wird üblicherweise durch das Verfahren der kathodischen Elektrotauchlackierung aufgebracht.

Während des Einbrennens dieser ersten Lackschicht in den Einbrennöfen (Trockner) erhitzen sich die Ziehfette und Öle, die in den Falzen und Bördelungen eingeschlossen sind und spritzen durch den sich entwickelnden Druck heraus. Durch den Umluftstrom in den Einbrennöfen werden die Öl- und Fetttröpfchen auf der noch nicht vernetzten ersten Lackschicht verteilt und erzeugen Oberflächen-Unregelmäßigkeiten, sog. Krater.

Aufgabe der Erfindung war es nun, eine oberflächenaktive Substanz ("Antikratermittel") zu entwickeln, welche die Ausbildung von Kratern verhindert und keinerlei nachteilige Wirkungen auf die Nachfolgeschichten ausübt. Diese Substanzen müssen mit dem wäßrigen Lacksystem unverträglich sein, eine geringe Oberflächenspannung aufweisen, sich gut auf der (unvernetzten) Lackoberfläche ausbreiten, leicht applizierbar sein, und sie dürfen in der eingesetzten Konzentration die Lackeigenschaften nicht nachteilig verändern. Nachteilige Auswirkungen auf Nachfolgeschichten sind Haftungsprobleme der nachfolgend aufgebrachten Beschichtungen z. B. mit Kunststoffen wie PVC, mit Klebern, Füller-Schichten, und Reparaturlacken. Werden beispielsweise Silikonöle dem Tauchlackbad zugesetzt, so wird zwar die Kraterbildung ver-

THIS PAGE BLANK (USPTO)

mindert, die Haftung der folgenden Lackschichten wird jedoch soweit verschlechtert, daß keine befriedigenden Lackierung möglich ist. Auch wurde der Zusatz von bestimmten Harzen zu der Badflüssigkeit empfohlen: in der Patentanmeldung JP-A 61- 115 974 wird ein Epoxid-Amin-Addukt aus einem mit dimeren Fettsäuren modifizierten Epoxyharz und einem Polyoxyalkylen-Polyamin beschrieben. Dadurch läßt sich zwar die Neigung zur Kraterbildung verringern, die Haftung der Folgeschichten wird jedoch verschlechtert. Ein weiteres Beispiel für Epoxid-Amin-Addukte als Antikrater-Mittel findet sich in der EP-A 0 070 550: das Addukt aus einem Epoxyharz und einem primären Aminogruppen enthaltenden Polyoxyalkylen-Polyamin verringert zwar die Neigung zur Kraterbildung, wirkt sich aber ebenfalls nachteilig auf die Haftung der folgenden Lackschichten aus.

Es ist auch beschrieben, Homo- oder Copolymere von bestimmten Alkylvinyläthern dem Tauchbad zuzusetzen. Dabei werden die Massengehalte dieser Polymeren in der Badflüssigkeit zwischen 10 und 10 000 ppm, bevorzugt 150 bis 500 gehalten. Es wurde beobachtet, daß beim Unterschreiten des bevorzugten Bereichs für den Gehalt an Polyalkylvinyläther Krater in erheblicher Anzahl entstehen, auch ohne daß Öle oder Fette in der Badflüssigkeit sind. Beim Überschreiten des bevorzugten Bereichs tritt Exudation auf, wobei die Oberfläche des Lackfilms von einem schmierigen Belag überzogen wird. Auch dies stört die Haftung der Nachfolgeschichten. Es ist also wichtig, den Gehalt an diesem Polymeren in dem bevorzugten Bereich zu halten. Wegen der niedrigen Einsatzmenge und der Schwierigkeit der einfachen und raschen Bestimmung des Anteils dieser Polymeren in der Badflüssigkeit bestand das Bedürfnis, eine Zusatz zur Unterdrückung von Kratern zu finden, der einen breiteren Anwendungsbereich bezüglich seiner Konzentration im Bad hat, und der auf einfache Weise eine Konzentrationsbestimmung in der Badflüssigkeit ermöglicht.

Es wurde nun gefunden, daß mit Vorteil ein Homopolymerisat aus 2-Äthylhexylacrylat als Antikratermittel eingesetzt werden kann. Besonders geeignet sind solche Homopolymerisate von 2-Äthylhexylacrylat, die bei der Messung der Viskosität von verdünnten Lösungen der Polymeren in Chloroform als Lösungsmittel einen Wert für den Staudinger-Index J_g (Grenzwert

THIS PAGE BLANK (USPTO)

der konzentrationsbezogenen relativen Viskositätsänderung J_v bei abnehmender Konzentration und Schubspannung) von $1,5 \text{ cm}^3/\text{g}$ bis $12 \text{ cm}^3/\text{g}$ aufweisen.

Aus den Meßwerten für die dynamische Viskosität η der Lösung und η_s des Lösungsmittels
5 ergibt sich die relative Viskositätsänderung oder -erhöhung $\eta_r - 1$ gemäß

$$\eta_r - 1 = \frac{\eta - \eta_s}{\eta_s}$$

Daraus berechnet man die konzentrationsbezogene relative Viskositätsänderung J_v (Staudinger-
10 Funktion) gemäß

$$J_v = \frac{1}{\beta_i} \cdot \frac{\eta - \eta_s}{\eta_s},$$

wobei β_i die Massenkonzentration des gelösten Stoffes (Masse m_i des Stoffes geteilt durch
Volumen V der Lösung) ist. Als Grenzwert ergibt sich aus dem oben gesagten der Staudinger-
15 Index J_g als

$$J_g = \lim_{\beta_i \rightarrow 0} \frac{1}{\beta_i} \cdot \frac{\eta - \eta_s}{\eta_s}.$$

Das erfundungsgemäße Homopolymerisat soll vorzugsweise einen Staudinger-Index von 1,5 bis
12, besonders vorteilhaft 3,5 bis $7 \text{ cm}^3/\text{g}$ aufweisen.

Auch Copolymeren des 2-Äthylhexylacrylats, mit Comonomeren ausgewählt aus Alkylacrylaten
mit 1 bis 18, besonders bevorzugt 1 bis 6, Kohlenstoffatomen im Alkylrest sowie Hydroxyal-

THIS PAGE BLANK (USPTO)

kylacrylaten mit 2 bis 6, besonders bevorzugt 2 bis 4, Kohlenstoffatomen im Hydroxyalkylrest sind erfindungsgemäß einsetzbar, soweit der Massenanteil der Comonomeren in der Monomer-
mischung 35 %, bevorzugt 25 %, nicht überschreitet. Dabei lassen sich auch Mischungen der
genannten Comonomeren einsetzen, wobei die Beschränkung des Massenanteils dann für die
5 Summe der Massen der eingesetzten Comonomeren gilt. Die Alkyl- bzw- Hydroxyalkylreste
der bevorzugt eingesetzten Comonomeren können linear, verzweigt oder cyclisch sein.

Die erfindungsgemäßen Homo- und Copolymere des 2-Äthylhexylacrylats werden durch
Lösungs- oder Substanz-Polymerisation hergestellt und sind daher frei von Emulgatoren. Sie
10 sind in den üblichen Lösungsmitteln wie z.B. Chloroform, Tetrahydrofuran, Toluol, Aceton
ohne Rückstand zu lösen.

Das Homo- oder Copolymer des 2-Äthylhexylacrylats ist in Wasser unlöslich und alleine nicht
mit Wasser vermischbar und nicht in Wasser emulgierbar; es kann bei der Herstellung des
15 Bindemittels für den kathodisch applizierbaren Elektrotauchlack diesem Bindemittel vor dem
Verdünnungsvorgang mit Wasser zugemischt werden und auf diese Weise in die wässrige Phase
transportiert werden. Das Homo- oder Copolymer des 2-Äthylhexylacrylats kann jedoch auch
mit emulgierenden wassermischbaren Bindemitteln, z.B. Pastenharzen, Epoxidaminaddukten
oder Netzmitteln vermischt werden und in dieser Form dem wässrigen Elektrotauchlack zu-
20 gemischt werden.

Bevorzugt wird das Homo- oder Copolymer des 2-Äthylhexylacrylats in einer solchen Menge
eingesetzt, daß sein Massenanteil, bezogen auf die Masse des Festharzes in dem KTL-Binde-
mittel, ca. 0,5 bis 5 % vorzugsweise 0,9 bis 1,8 %, beträgt. Unter Festharz wird hier der im
25 Bindemittel enthaltene Harzanteil ohne andere Feststoffe wie z.B. Katalysator-Reste, Pigmente,
(Fließ-)Additive und Füllstoffe verstanden.

Die kathodisch abscheidbaren Kunstarze, die als wesentlicher Bestandteil in den Elektrotauch-
lackbädern enthalten sind, sind bevorzugt die üblichen Epoxid-Amin-Addukte. Sie werden
30 bevorzugt mit blockierten Isocyanaten gemeinsam eingesetzt. Beim Einbrennen (Erhitzen) der

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Bleche mit der abgeschiedenen Lackschicht spalten diese Isocyanate das Blockierungsmittel ab, wenn die Einbrenntemperatur die Zersetzungstemperatur des Adduktes aus Isocyanat und Blockierungsmittel erreicht oder überschreitet. Das freie Isocyanat reagiert nun mit den Hydroxyl- oder Aminogruppen des Epoxid-Amin-Adduktes und vernetzt diese Lackschicht.

5

Zur Herstellung der Epoxid-Amin-Addukte werden Polyepoxide mit mindestens zwei Epoxidgruppen pro Molekül mit primären oder sekundären Aminen oder deren Gemischen oder ihren Salzen oder deren Gemischen in bekannter Weise umgesetzt.

- 10 In den nachfolgenden Beispielen bedeuten ebenso wie im vorhergehenden Text alle Angaben mit der Einheit "%" Massenanteile, soweit nicht anders angegeben. "Teile" (abgekürzt "Tle.") sind stets Massenteile. Konzentrationsangaben in "%" sind Massenanteile des gelösten Stoffes in der Lösung. Der spezifische Epoxidgruppengehalt *SEG* einer Probe B ist definiert als Quotient der Stoffmenge an Epoxidgruppen *n*(EP) in der Masse *m_B* der betreffenden Substanz
15 (Kehrwert des sog. "EV-Wertes" oder "Epoxidäquivalentgewichts"):

$$SEG = n(\text{EP}) / m_B$$

eine übliche Einheit ist z. B. mmol/kg.

- 20 Die Säurezahl ist gemäß DIN 53 402 definiert als der Quotient derjenigen Masse *m_{KOH}* an Kaliumhydroxid, die erforderlich ist, um eine zu untersuchende Probe zu neutralisieren, und der Masse *m_B* dieser Probe (Masse des Feststoffes in der Probe bei Lösungen oder Dispersionen); ihre übliche Einheit ist "mg/g". Die Aminzahl ist gemäß DIN 53 176 definiert als der Quotient derjenigen Masse *m_{KOH}* an Kaliumhydroxid, die genausoviel Säure zur Neutralisation verbraucht wie eine zu untersuchende Probe, und der Masse *m_B* dieser Probe (Masse des Feststoffes in der Probe bei Lösungen oder Dispersionen); ihre übliche Einheit ist "mg/g".
25

Beispiel 1 Bindemittel für Pigmentpaste

- a) Herstellung eines mit Polypropylenglykol modifizierten Epoxidharz-Zwischenprodukt
30 es

THIS PAGE BLANK (USPTO)

In ein geeignetes Reaktionsgefäß, ausgestattet mit Rührer, Thermometer und Destillationsvorrichtung, wurden 258 Tle. 2-Äthylhexylamin (2 mol) vorgelegt und auf 80 °C erwärmt. Bei 80 °C wurden 380 Tle. eines aliphatischen Epoxidharzes (Basis Polypropylenglykol, Epoxidäquivalentgewicht ca. 190 g/mol; SEG ca. 5260 mmol/kg) gleichmäßig innerhalb einer 5 Stunde zugegeben, dabei stieg die Temperatur auf 120 °C. Bei 120 °C wurde der Ansatz eine Stunde nachreagiert. Anschließend wurden 1175 Tle. Monoäthylenglykolmonobutyläther und bei 70 °C 1900 Tle. eines Epoxidharzes auf Bisphenol A-Basis (Epoxidäquivalentgewicht ca. 10 475 g/mol, SEG ca. 2100 mmol/kg) zugegeben und der Ansatz auf 120 °C erwärmt und bei dieser Temperatur 1 ½ Stunden reagiert. Das Zwischenprodukt wies einen Massenanteil an Polyoxyalkylenstruktureinheiten von 11 % und einen Massenanteil an Alkylresten mit mehr als 3 C-Atomen von 9 % auf.

b) Herstellung des Pastenharzes

15 Zu dem nach a) erhaltenen Zwischenprodukt wurden bei 100 °C 204 Tle. 3-Dimethylamino-1-propylamin (2 mol) zugegeben und 1 Stunde bei 100 °C reagiert. Nach Zugabe von 314 Tlen. Monoäthylenglykolmonobutyläther und 66 Tlen. Paraformaldehyd, 91 %ig, (2 mol), wurden bei ca. 140 °C unter azeotroper Destillation mit Methylisobutylketon als Schleppmittel ca. 36 Tle. Reaktionswasser abdestilliert. Danach wurde das Methylisobutylketon unter Vakuum entfernt und die Masse mit 774 Tlen. Monoäthylenglykolmonobutyläther auf einen Festkörper-Massenanteil von 55 % verdünnt.

Beispiel 2

Herstellung und Prüfung einer Pigmentpaste aus dem Produkt gemäß Beispiel 1

25 Das gemäß Beispiel 1 hergestellte Harz wurde unter Zugabe von 100 mmol Essigsäure je 100 g des Festharzes neutralisiert und mit deionisiertem Wasser auf einen Festkörper-Massenanteil von 14 % verdünnt.

Auf einer Laborsandmühle wurde nach dem folgenden Ansatz eine Pigmentpaste hergestellt:

THIS PAGE BLANK (USPTO)

1428,5 Tle. Bindemittel 14 %ig
30 Tle. Farbruß
225 Tle. Aluminiumsilikatpigment
840 Tle. Titandioxid
5 105 Tle. Bleisilikatpigment

2628,5 Tle. Pigmentpaste 53,3 %ig

10 **Beispiel 3**

Herstellung der Bindemitteldispersion

Das Bindemittel für die im Elektrotauchlack eingesetzte Bindemitteldispersion wurde auf der Basis von modifizierten Epoxidharzen analog Beispiel 1 des österreichischen Patents AT-B 353 369 hergestellt:

15

3.1 Herstellung des Bindemittels

A) Herstellung der Komponente A

In einem mit Rührer, Thermometer, Tropftrichter und Rückflußkühler ausgestatteten Reaktionsgefäß wurden 1000 g eines Epoxidharzes auf Bisphenol A-Basis (Epoxidäquivalentgewicht ca. 500 g/mol; SEG ca. 2000 mmol/kg) in 500 g Methylisobutylketon (MIBK) bei 60 bis 70 °C gelöst und anschließend 0,2 g Hydrochinon und 168 g Methacrylsäure zugegeben. Die Temperatur wurde auf 100 bis 120 °C gesteigert und die Reaktion bei dieser Temperatur bis zu einer Säurezahl von unter 3 mg/g geführt. Anschließend wurde das Reaktionsprodukt bei 25 60 bis 70 °C mit 650 g BMI (70%ige Lösung in MIBK eines basischen Monoisocyanates, hergestellt aus 1 mol Toluylendiisocyanat und 0,9 mol Dimethyläthanolamin, molare Masse = 254 g/mol) versetzt und solange reagiert, bis praktisch kein Isocyanat mehr nachzuweisen war.

30

THIS PAGE BLANK (USPTO)

B) Herstellung der Komponente B

In einem mit Rührer, Thermometer, Tropftrichter und Rückflußkühler ausgestatteten Reaktionsgefäß wurden 400 g eines Epoxidharzes auf Bisphenol A-Basis (Epoxidäquivalentgewicht ca. 200 g/mol; SEG ca. 5000 mmol/kg) in 172 g MIBK gelöst und bei 60 bis 70 °C 210 g Diäthanolamin (2 mol) zugegeben. Nach beendeter Wärmeentwicklung wurde noch eine Stunde bei ca. 130 °C (Rückflußtemperatur) reagiert. In weiterer Folge wurde das Reaktionsprodukt bei 70 bis 80 °C mit 830 g UMI (70%ige Lösung in MIBK eines ungesättigten Monoisocyanates, hergestellt aus 1 mol Toluylendiisocyanat und 1 mol Hydroxyäthylmethacrylat, molare Masse = 304 g/mol) solange reagiert, bis praktisch kein Isocyanat mehr nachzuweisen war.

10

3.2 Herstellung der Dispersion und Zusatz des erfindungsgemäßen Antikratermittels

Die Komponenten A und B wurden bei 70 °C in einem Massenverhältnis von 80 zu 20, und Zusatz des Antikratermittels von 0,5 - 2,0 g pro 100 g des Festharzes gründlich vermischt und mit 30 mmol Ameisensäure pro 100 g des Festharzes neutralisiert. Es wurden die Dispersionen 3.2 a bis 3.2 e hergestellt, die Zusätze von 0; 0,5; 1,0; 1,5 und 2,0 g eines Homopolymers von 2-Äthylhexylmethacrylat ($J = 5,2 \text{ cm}^3/\text{g}$) je 100 g Festharz enthielten. Unter verminderter Druck bei 80 °C wurde das Lösungsmittel MIBK größtenteils abdestilliert. In weiterer Folge wurde das Produkt unter kräftigem Rühren und bei fallender Temperatur mit deionisiertem Wasser auf ca. 45 % verdünnt. Bei dieser Konzentration wurde 2 Stunden unter Kühlung kräftig dispergiert und anschließend der Festkörper-Massenanteil bestimmt. Abschließend wurde das Produkt mit deionisiertem Wasser weiter auf 35 % verdünnt.

25 **Beispiel 4**

Herstellung einer Elektrotauchlackzusammensetzung

Gemäß der folgenden Formulierung wurde ein Badmaterial für die Elektrotauchlackierung hergestellt:

THIS PAGE BLANK (USPTO)

1600 Tle. Bindemitteldispersion gemäß Beispiel 3(3.2 a bis 3.2 e), 35 %ig
2872,5 Tle. deionisiertes Wasser
527,5 Tle. Pigmentpaste, 53,3 %ig gemäß Beispiel 2

5 5000 Tle. Lack

Die Lacke wiesen einen Festkörper-Massenanteil von 16,8 % und einen pH-Wert von 6,0 bis 6,2 auf. Mit den Lacken wurden zinkphosphatierte Stahlbleche unter folgenden Badbedingungen beschichtet, um Schichtstärken von ca. 23 bis 25 µm zu erhalten:

10

Badtemperatur: 28 bis 30 °C
Beschichtungsspannung: 300 V
Beschichtungszeit: 2 Minuten

15 Auf die abgeschiedenen, noch nicht eingearbeiteten Lackschichten wurden mit Hilfe eines Pinsels Ziehöle (@Anticorit RP 41078, @Tizinol VZ 386, @Tizinol VZ 292) aufgespritzt. Danach wurden die Bleche 15 Minuten bei 180 °C eingearbeitet.

Ergebnis:

20 Die Bleche ohne erfundungsgemäße Antikratermittel (3.2 a) zeigten starke kraterartige Vertiefungen, die bis zur Metalloberfläche reichen.
Die Bleche mit erfundungsgemäßen Antikratermitteln (3.2 b bis 3.2 e) zeigten lediglich auf der Lackfilmoberfläche Restspuren der Öltropfen, es waren jedoch keine Vertiefungen im Lackfilm zu sehen.

25

Beispiel 5

Herstellung des Pigmentpastenharzes gemäß AT-B 394 372, Beispiel 3

In einem Reaktionsgefäß wurden bei 80 °C zu 533 Tlen. Äthylenglykolmonobutyläther
30 ("BUGL") 640 Tle. eines aliphatischen Epoxidharzes (Basis Polypropylenglykol, EV-Wert ca.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

320 g/mol; SEG ca. 3125 mmol/kg), 800 Tle. Epoxidharz auf Bisphenol A-Basis (EV-Wert ca. 200 g/mol; SEG ca. 5000 mmol/kg), 456 Tle. (2 mol) Bisphenol A und 3 Tle. Triäthylamin zugegeben. Die Masse wurde auf 130 °C erwärmt und 2 Stunden gerührt. Das Produkt wies einen Massenanteil an Polyoxyalkylen-Einheiten von 28 % auf.

5

Zu diesem Zwischenprodukt wurden bei 180 °C 204 Tle. 3-Dimethylamino-1-propylamin (2 mol) zugegeben. Nach einer Stunde bei 100 °C wurden dem Ansatz 66 Tle. Paraformaldehyd, 91 %ig (2 mol) zugegeben und bei ca. 140 °C unter azeotroper Destillation mit Methylisobutylketon als Schleppmittel ca. 36 Tle. Reaktionswasser entfernt. Danach wird das Methylisobutylketon unter verminderter Druck abgezogen, die Masse bei ca. 80 °C mit 192 Tlen. 30 %iger Essigsäure (36 mmol pro 100 g des Festharzes) neutralisiert und mit 1880 Tlen. voll entsalzten Wassers ("VEW") auf einen Festkörper-Massenanteil von ca. 45 % verdünnt.

15

Beispiel 6

6.1 Herstellung des in den Lacken eingesetzten Bindemittels gemäß EP-A 0 209 857, Beispiel 1

In einem geeigneten Reaktionsgefäß wurden 220 Tle. Nonylphenol (1 mol) mit 130 Tlen. 20 Diäthylaminopropylamin (1 mol) und 100 Tlen. Toluol auf 75 °C erwärmt und dem Ansatz anschließend unter leichtem Kühlen 33 Tle. Paraformaldehyd, 91 %ig (1 mol) zugegeben. Die Temperatur wurde langsam gesteigert, bis sich eine zügige azeotrope Destillation einstellte. Nach Abtrennen von 21 Tlen. Reaktionswasser wird das Toluol unter verminderter Druck abdestilliert und das Produkt in 167 Tlen. Diäthylenglykoldimethyläther gelöst.

25

Die so erhaltene Lösung wurde bei 30 bis 40 °C unter Kühlung mit 304 Tlen. (1,0 mol) eines mit 2-Äthylhexanol halbblockierten Toluylendiisocyanats versetzt und die Temperatur von 40 °C ca. 1,5 Stunden gehalten, bis kein Isocyanat mehr nachweisbar war. Anschließend wurden 475 Tle. eines Epoxidharzes auf Basis von Bisphenol A (EV-Wert ca. 475 g/mol; SEG ca. 2100 mmol/kg) in 200 Tlen. Propylenglykolmonomethyläther gelöst und nach Zusatz von 835 Tlen.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

des oben hergestellten Vorproduktes bei 95 bis 100 °C solange miteinander reagiert, bis kein Epoxid mehr nachzuweisen war. Der Festkörper-Massenanteil betrug ca. 75 %.

5 **6.2 Herstellung der Bindemittel-Dispersion**

In einem geeigneten Behälter wurden 2300 Tle. VEW und 32 Tle. wäßrige Ameisensäure (5 mol/l) vorgelegt und unter Rühren 620 Tle. des Bindemittels aus Beispiel 6.1 zugesetzt. Der Festkörper-Massenanteil betrug ca. 15,8 %.

10

Beispiel 7

Herstellung einer KTL-Dispersion

a) 832 Tle. eines Monocarbonats eines Epoxidharzes auf der Basis von Bisphenol A (®Epikote 828) werden mit 830 Tlen. eines handelsüblichen Polycaprolactonpolyols (®CAPA 15 205) und 712 Tlen. Diäthylenglycoldimethyläther gemischt und bei 70 bis 140 °C mit einem Massenanteil von ungefähr 0,3 % BF₃-Diäthyläther-Komplex zur Reaktion gebracht, bis kein 20 25 Epoxid mehr nachzuweisen war. Zu diesem Produkt (Festkörper-Massenanteil 70 %, 2 mol Carbonat-Gruppen) wurden bei 40 bis 80 °C in Gegenwart eines Massenanteils von 0,3 % Zn-Acetylacetonat als Katalysator 307 Tle. eines Umsetzungsproduktes aus 174 Tlen. Toluylendi-isocyanat (2 mol Isocyanatgruppen) mit 137 Tlen. 2-Äthylhexanol mit einem Massenanteil an 20 25 Isocyanatgruppen von ca. 12,8 % unter Zusatz eines Massenanteils von 0,3 % Benzyltrimethylammoniumhydroxid (®Triton B) gegeben. Es wurde soweit umgesetzt, bis kein Isocyanat mehr nachzuweisen war, und dann mit Diäthylenglycoldimethyläther auf einen Festkörper-Massenanteil von ca. 70 % eingestellt.

25

b) Zu 1759 Tlen. eines Bicarbonats eines Epoxidharzes auf der Basis von Bisphenol A (®Epikote 1001) wurden bei 60 bis 80 °C 618 Tle. eines Umsetzungsproduktes aus 348 Tlen. Toluylendiisocyanat (80 % 2,4-Isomeres; 20 % 2,6-Isomeres) mit 274 Tlen. 2-Äthylhexanol mit einem restlichen Massenanteil an Isocyanatgruppen von ca. 12,8 % unter Zusatz eines Massen-30 anteils von 0,3 % Benzyltrimethylammoniumhydroxid als Katalysator langsam zugegeben. Die

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Reaktion wurde fortgesetzt, bis kein Isocyanat mehr nachzuweisen war. Zu 860 Tlen. Bishexamethylentriamin in 2315 Tlen. Methoxypropanol gelöst wurden bei einer Temperatur von 20 bis 40 °C 622 Tle eines Umsetzungsproduktes aus 137 Tlen. 2-Äthylhexanol mit 174 Tlen. Toluylendiisocyanat (Isocyanatgruppen-Massenanteil ca. 12,8 %) unter 5 Benzyltrimethylammoniumhydroxid-Katalyse (0,3 %) zugegeben und solange umgesetzt, bis kein Isocyanat mehr nachzuweisen war. Dann wurden 4737 Tle. des Umsetzungsproduktes b) und 3246 Tle. des Reaktionsproduktes a) (jeweils gelöst in Diäthylenglycoldimethyläther; Festkörper-Massenanteil ca. 70 %) zugegeben und bei 60 bis 90 °C zur Reaktion gebracht. Bei einer Aminzahl von ca. 32 mg/g wurde die Reaktion beendet. Das entstehende Produkt wurde 10 unter verminderter Druck auf einen Festkörper-Massenanteil von ca. 85 % eingeengt. Es wurde mit Ameisensäure neutralisiert (30 mmol pro 100 g des Festharzes) und mit deionisiertem Wasser in eine Dispersion mit einem Festkörper-Massenanteil von 40 % überführt.

15 Die Prüfung der Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Anti-Krater-Mittel erfolgte analog dem Beispiel 4. Es wurden entsprechende Ergebnisse erhalten.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Patentansprüche

1. Verwendung von Homopolymeren oder Copolymeren des 2-Äthylhexylacrylats in Form von Lösungspolymerisaten als Zusatz in wäßrigen, kathodisch abscheidbaren Lacken zur Unterdrückung der Bildung von Oberflächenstörungen auf Lackfilmen, wobei der Massenanteil der Comonomeren in der zur Herstellung der Copolymeren eingesetzten Monomerenmischung 5 35 % nicht überschreitet, und wobei der Massenanteil des Homo- oder Copolymeren des 2-Äthylhexylacrylats in dem Festharz des Beschichtungsmittels 0,5 bis 5 % beträgt, und wobei die
- 10 Comonomeren ausgewählt sind aus linearen, cyclischen oder verzweigten Alkylacrylaten mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen im Alkylrest und linearen, cyclischen oder verzweigten Hydroxyalkylacrylaten mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen im Hydroxyalkylrest.
2. Verfahren zur Herstellung von kathodisch abscheidbaren Beschichtungsmittel-Zusammensetzungen, die Homo- oder Copolymer des 2-Äthylhexylacrylats als Additiv zur Unterdrückung von Oberflächenstörungen enthalten, wobei das Homo- oder Copolymer dem Bindemittelharz vor dessen Emulgierung in Wasser zugesetzt wird.
- 20 3. Verfahren zur Herstellung von kathodisch abscheidbaren Beschichtungsmittel-Zusammensetzungen, die Homo- oder Copolymer des 2-Äthylhexylacrylats als Additiv zur Unterdrückung von Oberflächenstörungen enthalten, wobei das Homo- oder Copolymer in Gegenwart eines Emulgators in Wasser dispergiert wird, und diese Dispersion anschließend zu der wäßrigen KTL-Beschichtungsmittelzusammensetzung zugefügt wird.
- 25 4. Wäßrige Beschichtungsmittel-Zusammensetzungen enthaltend kathodisch abscheidbare Bindemittel und ein Homo- oder Copolymer des 2-Äthylhexylacrylats, wobei dessen Menge so gewählt wird, daß sein Massenanteil bezogen auf die Summe der Massen aller Festharze in der Beschichtungsmittelzusammensetzung 0,5 bis 5 % beträgt, und wobei der Massenanteil der Comonomeren in der zur Herstellung der Copolymeren des 2-Äthylhexylacrylats eingesetzten 30 Monomerenmischung 35 % nicht überschreitet.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

5. Wäßrige Beschichtungsmittel-Zusammensetzungen enthaltend kathodisch abscheidbare Bindemittel und ein Homo- oder Copolymer des 2-Äthylhexylacrylats, dadurch gekennzeichnet, daß das kathodisch abscheidbare Bindemittel ein Reaktionsprodukt aus einem Epox-yharz und einem Amin enthält.

5

6. Verfahren zur Beschichtung elektrisch leitfähiger Substrate, bei dem
a) das Substrat in ein wäßriges Elektrotauchlackbad eingetaucht wird, das mindestens ein kathodisch abscheidbares Kunstharz enthält,
b) eine elektrische Spannung angelegt wird, die größer als die Abscheidespannung dieses Kunstharzes ist, wobei das Substrat als Kathode geschaltet ist,
c) durch das Fließen eines Gleichstroms ein Film des entladenen Kunstharzes auf dem Substrat abgeschieden wird,
d) das Substrat aus dem Bad entfernt und gegebenenfalls abgespült wird, und
e) der abgeschiedene Lackfilm auf dem Substrat eingebrannt wird,
dadurch gekennzeichnet, daß das Elektrotauchlackbad ein Homo- oder Copolymer des 2-Äthylhexylacrylats enthält.

10

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Elektrotauchlackbad als kathodisch abscheidbares Kunstharz ein Epoxid-Amin-Addukt enthält.

15

8. Substrat, beschichtet nach dem Verfahren des Anspruchs 6.

-.-.-.-

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Zusammenfassung

5 Elektrotauchlackbäder mit Zusätzen, die die Bildung von Kratern im eingebraunten Lackfilm verhindern

Verwendung von Homopolymeren oder Copolymeren des 2-Äthylhexylacrylats als Zusatz in wäßrigen, kathodisch abscheidbaren Lacken zur Unterdrückung der Bildung von Oberflächenstörungen auf Lackfilmen, wobei der Massenanteil der Comonomeren in der zur Herstellung 10 der Copolymeren eingesetzten Monomerenmischung 35% nicht überschreitet.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C09D 5/44	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/58616
		(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 18. November 1999 (18.11.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/02947		
(22) Internationales Anmeldedatum: 30. April 1999 (30.04.99)		
(30) Prioritätsdaten: A 775/98 8. Mai 1998 (08.05.98) AT		
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HERBERTS GMBH & CO. KG [DE/DE]; Christbusch 25, D-42285 Wuppertal (DE).		
(72) Erfinder; und		
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HÖNIG, Helmut [DE/AT]; Notstrasse 11, A-8062 Komberg (AT). PAMPOUCHIDIS, Georg [AT/AT]; Obere Teichstrasse 31, A-8010 Graz (AT). HOBISCH, Gerald [AT/AT]; Prof.F.-Spathring 25/21, A-8042 Graz (AT).		
(74) Anwälte: PLATE, Jürgen usw.; Patentanwaltskanzlei Zounek, Industriepark Kalle-Albert, D-65174 Wiesbaden (DE).		
(81) Bestimmungsstaaten: BR, CA, CN, CZ, HR, HU, JP, KR, MX, PL, RO, RU, SI, TR, US, ZA, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).		
Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>		

(54) Title: ELECTRO-DIPCOATING BATHS WITH ADDITIVES PREVENTING THE FORMATION OF CRATERS IN THE BAKED COATING

(54) Bezeichnung: ELEKTROTAUCHLACKBÄDER MIT ZUSÄTZEN, DIE DIE BILDUNG VON KRATERN IM EINGEBRANNEN LACKFILM VERHINDERN

(57) Abstract

The invention relates to the use of homopolymers or copolymers of 2-ethylhexylacrylate as additives in aqueous, cathodically deposited coatings for suppressing the formation of surface impurities in coatings. The percentage by mass of comonomers in the monomer mixture used to produce the copolymers does not exceed 35 %.

(57) Zusammenfassung

Verwendung von Homopolymeren oder Copolymeren des 2-Äthylhexylacrylats als Zusatz in wässrigen, kathodisch abscheidbaren Lacken zur Unterdrückung der Bildung von Oberflächenstörungen auf Lackfilmen, wobei der Massenanteil der Comonomeren in der zur Herstellung der Copolymeren eingesetzten Monomerenmischung 35 % nicht überschreitet.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		

Elektrotauchlackbäder mit Zusätzen, die die Bildung von Kratern im eingebrennten Lackfilm verhindern

Die Erfindung betrifft Zusatzstoffe zu Elektrotauchlackbädern, die die Bildung von
• 5 Oberflächen-Unregelmäßigkeiten (Kratern) im eingebrennten Lackfilm verhindern.

Bei der Herstellung von Automobilen werden bekanntermaßen aus Blechcoils durch Stanzen und Verformen, Nieten und Schweißen Karosserieteile bzw. ganze Karossen hergestellt.
Üblicherweise werden die Bleche oder Blechteile geölt oder beispielsweise mit Ziehfetten,
10 Gleitmitteln, Schneidölen ausgerüstet, um einen reibungslosen Ablauf des Transports zu gewährleisten, die Stanzen und Pressen zu schonen usw. Eine Reinigung und Entfettung der Rohkarossen erfolgt erst in der Vorbehandlungszone, danach werden die Rohkarossen phosphatiert, und die erste Lackschicht wird üblicherweise durch das Verfahren der kathodischen Elektrotauchlackierung aufgebracht.

15 Während des Einbrennens dieser ersten Lackschicht in den Einbrennöfen (Trockner) erhitzten sich die Ziehfette und Öle, die in den Falzen und Bördelungen eingeschlossen sind und spritzen durch den sich entwickelnden Druck heraus. Durch den Umluftstrom in den Einbrennöfen werden die Öl- und Fetttröpfchen auf der noch nicht vernetzten ersten Lackschicht verteilt und erzeugen Oberflächen-Unregelmäßigkeiten, sog. Krater.

Aufgabe der Erfindung war es nun, eine oberflächenaktive Substanz ("Antikratermittel") zu entwickeln, welche die Ausbildung von Kratern verhindert und keinerlei nachteilige Wirkungen auf die Nachfolgeschichten ausübt. Diese Substanzen müssen mit dem wäßrigen Lacksystem
25 unverträglich sein, eine geringe Oberflächenspannung aufweisen, sich gut auf der (unvernetzten) Lackoberfläche ausbreiten, leicht applizierbar sein, und sie dürfen in der eingesetzten Konzentration die Lackeigenschaften nicht nachteilig verändern. Nachteilige Auswirkungen auf Nachfolgeschichten sind Haftungsprobleme der nachfolgend aufgebrachten Beschichtungen z. B. mit Kunststoffen wie PVC, mit Klebern, Füller-Schichten, und Reparatlacken. Werden
30 beispielsweise Silikonöle dem Tauchlackbad zugesetzt, so wird zwar die Kraterbildung ver-

mindert, die Haftung der folgenden Lackschichten wird jedoch soweit verschlechtert, daß keine befriedigenden Lackierung möglich ist. Auch wurde der Zusatz von bestimmten Harzen zu der Badflüssigkeit empfohlen: in der Patentanmeldung JP-A 61- 115 974 wird ein Epoxid-Amin-Addukt aus einem mit dimeren Fettsäuren modifizierten Epoxyharz und einem Polyoxyalkylen-Polyamin beschrieben. Dadurch läßt sich zwar die Neigung zur Kraterbildung verringern, die Haftung der Folgeschichten wird jedoch verschlechtert. Ein weiteres Beispiel für Epoxid-Amin-Addukte als Antikrater-Mittel findet sich in der EP-A 0 070 550: das Addukt aus einem Epoxyharz und einem primären Aminogruppen enthaltenden Polyoxyalkylen-Polyamin verringert zwar die Neigung zur Kraterbildung, wirkt sich aber ebenfalls nachteilig auf die Haftung der folgenden Lackschichten aus.

Es ist auch beschrieben, Homo- oder Copolymere von bestimmten Alkylvinyläthern dem Tauchbad zuzusetzen. Dabei werden die Massengehalte dieser Polymeren in der Badflüssigkeit zwischen 10 und 10 000 ppm, bevorzugt 150 bis 500 gehalten. Es wurde beobachtet, daß beim Unterschreiten des bevorzugten Bereichs für den Gehalt an Polyalkylvinyläther Krater in erheblicher Anzahl entstehen, auch ohne daß Öle oder Fette in der Badflüssigkeit sind. Beim Überschreiten des bevorzugten Bereichs tritt Exudation auf, wobei die Oberfläche des Lackfilms von einem schmierigen Belag überzogen wird. Auch dies stört die Haftung der Nachfolgeschichten. Es ist also wichtig, den Gehalt an diesem Polymeren in dem bevorzugten Bereich zu halten. Wegen der niedrigen Einsatzmenge und der Schwierigkeit der einfachen und raschen Bestimmung des Anteils dieser Polymeren in der Badflüssigkeit bestand das Bedürfnis, eine Zusatz zur Unterdrückung von Kratern zu finden, der einen breiteren Anwendungsbereich bezüglich seiner Konzentration im Bad hat, und der auf einfache Weise eine Konzentrationsbestimmung in der Badflüssigkeit ermöglicht.

Es wurde nun gefunden, daß mit Vorteil ein Homopolymerisat aus 2-Äthylhexylacrylat als Antikratermittel eingesetzt werden kann. Besonders geeignet sind solche Homopolymerisate von 2-Äthylhexylacrylat, die bei der Messung der Viskosität von verdünnten Lösungen der Polymeren in Chloroform als Lösungsmittel einen Wert für den Staudinger-Index J_g (Grenzwert

der konzentrationsbezogenen relativen Viskositätsänderung J_v bei abnehmender Konzentration und Schubspannung) von 1,5 cm³/g bis 12 cm³/g aufweisen.

Aus den Meßwerten für die dynamische Viskosität η der Lösung und η_s des Lösungsmittels

5 ergibt sich die relative Viskositätsänderung oder -erhöhung $\eta_r - 1$ gemäß

$$\eta_r - 1 = \frac{\eta - \eta_s}{\eta_s}.$$

Daraus berechnet man die konzentrationsbezogene relative Viskositätsänderung J_v (Staudinger-

10 Funktion) gemäß

$$J_v = \frac{1}{\beta_i} \cdot \frac{\eta - \eta_s}{\eta_s},$$

wobei β_i die Massenkonzentration des gelösten Stoffes (Masse m_i des Stoffes geteilt durch

Volumen V der Lösung) ist. Als Grenzwert ergibt sich aus dem oben gesagten der Staudinger-

15 Index J_g als

$$J_g = \lim_{\beta_i \rightarrow 0} \frac{1}{\beta_i} \cdot \frac{\eta - \eta_s}{\eta_s}.$$

Das erfindungsgemäße Homopolymerisat soll vorzugsweise einen Staudinger-Index von 1,5 bis 12, besonders vorteilhaft 3,5 bis 7 cm³/g aufweisen.

20

Auch Copolymere des 2-Äthylhexylacrylats, mit Comonomeren ausgewählt aus Alkylacrylaten mit 1 bis 18, besonders bevorzugt 1 bis 6, Kohlenstoffatomen im Alkyrest sowie Hydroxyl-

kylacrylaten mit 2 bis 6, besonders bevorzugt 2 bis 4, Kohlenstoffatomen im Hydroxyalkylrest sind erfindungsgemäß einsetzbar, soweit der Massenanteil der Comonomeren in der Monomer-
mischung 35 %, bevorzugt 25 %, nicht überschreitet. Dabei lassen sich auch Mischungen der
genannten Comonomeren einsetzen, wobei die Beschränkung des Massenanteils dann für die
5 Summe der Massen der eingesetzten Comonomeren gilt. Die Alkyl- bzw- Hydroxyalkylreste
der bevorzugt eingesetzten Comonomeren können linear, verzweigt oder cyclisch sein.

Die erfindungsgemäßen Homo- und Copolymeren des 2-Äthylhexylacrylats werden durch
Lösungs- oder Substanz-Polymerisation hergestellt und sind daher frei von Emulgatoren. Sie
10 sind in den üblichen Lösungsmitteln wie z.B. Chloroform, Tetrahydrofuran, Toluol, Aceton
ohne Rückstand zu lösen.

Das Homo- oder Copolymer des 2-Äthylhexylacrylats ist in Wasser unlöslich und alleine nicht
mit Wasser vermischbar und nicht in Wasser emulgierbar; es kann bei der Herstellung des
15 Bindemittels für den kathodisch applizierbaren Elektrotauchlack diesem Bindemittel vor dem
Verdünnungsvorgang mit Wasser zugemischt werden und auf diese Weise in die wäßrige Phase
transportiert werden. Das Homo- oder Copolymer des 2-Äthylhexylacrylats kann jedoch auch
mit emulgierenden wassermischbaren Bindemitteln, z.B. Pastenharzen, Epoxidaminaddukten
oder Netzmitteln vermischt werden und in dieser Form dem wäßrigen Elektrotauchlack zu-
20 gemischt werden.

Bevorzugt wird das Homo- oder Copolymer des 2-Äthylhexylacrylats in einer solchen Menge
eingesetzt, daß sein Massenanteil, bezogen auf die Masse des Festharzes in dem KTL-Binde-
mittel, ca. 0,5 bis 5 % vorzugsweise 0,9 bis 1,8 %, beträgt. Unter Festharz wird hier der im
25 Bindemittel enthaltene Harzanteil ohne andere Feststoffe wie z.B. Katalysator-Reste, Pigmente,
(Fließ-)Additive und Füllstoffe verstanden.

Die kathodisch abscheidbaren Kunstarze, die als wesentlicher Bestandteil in den Elektrotauch-
lackbädern enthalten sind, sind bevorzugt die üblichen Epoxid-Amin-Addukte. Sie werden
30 bevorzugt mit blockierten Isocyanaten gemeinsam eingesetzt. Beim Einbrennen (Erhitzen) der

Bleche mit der abgeschiedenen Lackschicht spalten diese Isocyanate das Blockierungsmittel ab, wenn die Einbrenntemperatur die Zersetzungstemperatur des Adduktes aus Isocyanat und Blockierungsmittel erreicht oder überschreitet. Das freie Isocyanat reagiert nun mit den Hydroxyl- oder Aminogruppen des Epoxid-Amin-Adduktes und vernetzt diese Lackschicht.

5

Zur Herstellung der Epoxid-Amin-Addukte werden Polyepoxide mit mindestens zwei Epoxidgruppen pro Molekül mit primären oder sekundären Aminen oder deren Gemischen oder ihren Salzen oder deren Gemischen in bekannter Weise umgesetzt.

10 In den nachfolgenden Beispielen bedeuten ebenso wie im vorhergehenden Text alle Angaben mit der Einheit "%" Massenanteile, soweit nicht anders angegeben. "Teile" (abgekürzt "Tle.") sind stets Massenteile. Konzentrationsangaben in "%" sind Massenanteile des gelösten Stoffes in der Lösung. Der spezifische Epoxidgruppengehalt *SEG* einer Probe B ist definiert als Quotient der Stoffmenge an Epoxidgruppen *n*(EP) in der Masse *m_B* der betreffenden Substanz
15 (Kehrwert des sog. "EV-Wertes" oder "Epoxidäquivalentgewichts"):

$$SEG = n(\text{EP}) / m_B$$

eine übliche Einheit ist z. B. mmol/kg.

Die Säurezahl ist gemäß DIN 53 402 definiert als der Quotient derjenigen Masse *m_{KOH}* an
20 Kaliumhydroxid, die erforderlich ist, um eine zu untersuchende Probe zu neutralisieren, und der Masse *m_B* dieser Probe (Masse des Feststoffes in der Probe bei Lösungen oder Dispersionen); ihre übliche Einheit ist "mg/g". Die Aminzahl ist gemäß DIN 53 176 definiert als der Quotient derjenigen Masse *m_{KOH}* an Kaliumhydroxid, die genausoviel Säure zur Neutralisation verbraucht wie eine zu untersuchende Probe, und der Masse *m_B* dieser Probe (Masse des Feststoffes in der Probe bei Lösungen oder Dispersionen); ihre übliche Einheit ist "mg/g".
25

Beispiel 1 Bindemittel für Pigmentpaste

a) Herstellung eines mit Polypropylenglykol modifizierten Epoxidharz-Zwischenprodukt

30

In ein geeignetes Reaktionsgefäß, ausgestattet mit Rührer, Thermometer und Destillationsvorrichtung, wurden 258 Tle. 2-Äthylhexylamin (2 mol) vorgelegt und auf 80 °C erwärmt. Bei 80 °C wurden 380 Tle. eines aliphatischen Epoxidharzes (Basis Polypropylenglykol, Epoxidäquivalentgewicht ca. 190 g/mol; SEG ca. 5260 mmol/kg) gleichmäßig innerhalb einer 5 Stunde zugegeben, dabei stieg die Temperatur auf 120 °C. Bei 120 °C wurde der Ansatz eine Stunde nachreagiert. Anschließend wurden 1175 Tle. Monoäthylenglykolmonobutyläther und bei 70 °C 1900 Tle. eines Epoxidharzes auf Bisphenol A-Basis (Epoxidäquivalentgewicht ca. 475 g/mol, SEG ca. 2100 mmol/kg) zugegeben und der Ansatz auf 120 °C erwärmt und bei dieser Temperatur 1 ½ Stunden reagiert. Das Zwischenprodukt wies einen Massenanteil an 10 Polyoxyalkylenstruktureinheiten von 11 % und einen Massenanteil an Alkylresten mit mehr als 3 C-Atomen von 9 % auf.

b) Herstellung des Pastenharzes

Zu dem nach a) erhaltenen Zwischenprodukt wurden bei 100 °C 204 Tle. 3-Dimethylamino-1-propylamin (2 mol) zugegeben und 1 Stunde bei 100 °C reagiert. Nach Zugabe von 314 Tlen. Monoäthylenglykolmonobutyläther und 66 Tlen. Paraformaldehyd, 91 %ig, (2 mol), wurden bei ca. 140 °C unter azeotroper Destillation mit Methylisobutylketon als Schleppmittel ca. 36 Tle. Reaktionswasser abdestilliert. Danach wurde das Methylisobutylketon unter Vakuum entfernt und die Masse mit 774 Tlen. Monoäthylenglykolmonobutyläther auf einen Festkörper-Massenanteil von 55 % verdünnt.

Beispiel 2

Herstellung und Prüfung einer Pigmentpaste aus dem Produkt gemäß Beispiel 1

Das gemäß Beispiel 1 hergestellte Harz wurde unter Zugabe von 100 mmol Essigsäure je 100 g des Festharzes neutralisiert und mit deionisiertem Wasser auf einen Festkörper-Massenanteil von 14 % verdünnt.

Auf einer Laborsandmühle wurde nach dem folgenden Ansatz eine Pigmentpaste hergestellt:

1428,5 Tle. Bindemittel 14 %ig
30 Tle. Farbruß
225 Tle. Aluminiumsilikatpigment
840 Tle. Titandioxid
5 105 Tle. Bleisilikatpigment

2628,5 Tle. Pigmentpaste 53,3 %ig

10 **Beispiel 3**

Herstellung der Bindemitteldispersion

Das Bindemittel für die im Elektrotauchlack eingesetzte Bindemitteldispersion wurde auf der Basis von modifizierten Epoxidharzen analog Beispiel 1 des österreichischen Patents AT-B 353 369 hergestellt:

15

3.1 Herstellung des Bindemittels

A) Herstellung der Komponente A

In einem mit Rührer, Thermometer, Tropftrichter und Rückflußkühler ausgestatteten Reaktionsgefäß wurden 1000 g eines Epoxidharzes auf Bisphenol A-Basis (Epoxidäquivalentgewicht ca. 500 g/mol; SEG ca. 2000 mmol/kg) in 500 g Methylisobutylketon (MIBK) bei 60 bis 70 °C gelöst und anschließend 0,2 g Hydrochinon und 168 g Methacrylsäure zugegeben. Die Temperatur wurde auf 100 bis 120 °C gesteigert und die Reaktion bei dieser Temperatur bis zu einer Säurezahl von unter 3 mg/g geführt. Anschließend wurde das Reaktionsprodukt bei 25 60 bis 70 °C mit 650 g BMI (70%ige Lösung in MIBK eines basischen Monoisocyanates, hergestellt aus 1 mol Toluylendiisocyanat und 0,9 mol Dimethyläthanolamin, molare Masse = 254 g/mol) versetzt und solange reagiert, bis praktisch kein Isocyanat mehr nachzuweisen war.

30

B) Herstellung der Komponente B

In einem mit Rührer, Thermometer, Tropftrichter und Rückflußkühler ausgestatteten Reaktionsgefäß wurden 400 g eines Epoxidharzes auf Bisphenol A-Basis (Epoxidäquivalentgewicht ca. 200 g/mol; SEG ca. 5000 mmol/kg) in 172 g MIBK gelöst und bei 60 bis 70 °C 210 g Diäthanolamin (2 mol) zugegeben. Nach beendeter Wärmeentwicklung wurde noch eine Stunde bei ca. 130 °C (Rückflußtemperatur) reagiert. In weiterer Folge wurde das Reaktionsprodukt bei 70 bis 80 °C mit 830 g UMI (70%ige Lösung in MIBK eines ungesättigten Monoisocyanates, hergestellt aus 1 mol Toluylendiisocyanat und 1 mol Hydroxyäthylmethacrylat, molare Masse = 304 g/mol) solange reagiert, bis praktisch kein Isocyanat mehr nachzuweisen war.

10

3.2 Herstellung der Dispersion und Zusatz des erfindungsgemäßen Antikratermittels

Die Komponenten A und B wurden bei 70 °C in einem Massenverhältnis von 80 zu 20, und Zusatz des Antikratermittels von 0,5 - 2,0 g pro 100 g des Festharzes gründlich vermischt und mit 30 mmol Ameisensäure pro 100 g des Festharzes neutralisiert. Es wurden die Dispersionen 3.2 a bis 3.2 e hergestellt, die Zusätze von 0; 0,5; 1,0; 1,5 und 2,0 g eines Homopolymers von 2-Äthylhexylmethacrylat ($J = 5,2 \text{ cm}^3/\text{g}$) je 100 g Festharz enthielten. Unter verminderter Druck bei 80 °C wurde das Lösungsmittel MIBK größtenteils abdestilliert. In weiterer Folge wurde das Produkt unter kräftigem Rühren und bei fallender Temperatur mit deionisiertem Wasser auf ca. 45 % verdünnt. Bei dieser Konzentration wurde 2 Stunden unter Kühlung kräftig dispergiert und anschließend der Festkörper-Massenanteil bestimmt. Abschließend wurde das Produkt mit deionisiertem Wasser weiter auf 35 % verdünnt.

25

Beispiel 4**Herstellung einer Elektrotauchlackzusammensetzung**

Gemäß der folgenden Formulierung wurde ein Badmaterial für die Elektrotauchlackierung hergestellt:

1600 Tle. Bindemitteldispersion gemäß Beispiel 3(3.2 a bis 3.2 e), 35 %ig
2872,5 Tle. deionisiertes Wasser
527,5 Tle. Pigmentpaste, 53,3 %ig gemäß Beispiel 2

5 5000 Tle. Lack

Die Lacke wiesen einen Festkörper-Massenanteil von 16,8 % und einen pH-Wert von 6,0 bis 6,2 auf. Mit den Lacken wurden zinkphosphatierte Stahlbleche unter folgenden Badbedingungen beschichtet, um Schichtstärken von ca. 23 bis 25 µm zu erhalten:

- 10 Badtemperatur: 28 bis 30 °C
Beschichtungsspannung: 300 V
Beschichtungszeit: 2 Minuten
- 15 Auf die abgeschiedenen, noch nicht eingearbeiteten Lackschichten wurden mit Hilfe eines Pinsels Ziehöle (®Anticorit RP 41078, ®Tizinol VZ 386, ®Tizinol VZ 292) aufgespritzt. Danach wurden die Bleche 15 Minuten bei 180 °C eingearbeitet.

Ergebnis:

- 20 Die Bleche ohne erfundungsgemäße Antikratermittel (3.2 a) zeigten starke kraterartige Vertiefungen, die bis zur Metalloberfläche reichen.
Die Bleche mit erfundungsgemäßen Antikratermitteln (3.2 b bis 3.2 e) zeigten lediglich auf der Lackfilmoberfläche Restspuren der Öltropfen, es waren jedoch keine Vertiefungen im Lackfilm zu sehen.

- 25
- Beispiel 5**
- Herstellung des Pigmentpastenharzes gemäß AT-B 394 372, Beispiel 3**
- In einem Reaktionsgefäß wurden bei 80 °C zu 533 Tlen. Äthylenglykolmonobutyläther ("BUGL") 640 Tle. eines aliphatischen Epoxidharzes (Basis Polypropylenglykol, EV-Wert ca.

320 g/mol; SEG ca. 3125 mmol/kg), 800 Tle. Epoxidharz auf Bisphenol A-Basis (EV-Wert ca. 200 g/mol; SEG ca. 5000 mmol/kg), 456 Tle. (2 mol) Bisphenol A und 3 Tle. Triäthylamin zugegeben. Die Masse wurde auf 130 °C erwärmt und 2 Stunden gerührt. Das Produkt wies einen Massenanteil an Polyoxyalkylen-Einheiten von 28 % auf.

5

Zu diesem Zwischenprodukt wurden bei 180 °C 204 Tle. 3-Dimethylamino-1-propylamin (2 mol) zugegeben. Nach einer Stunde bei 100 °C wurden dem Ansatz 66 Tle. Paraformaldehyd, 91 %ig (2 mol) zugegeben und bei ca. 140 °C unter azeotroper Destillation mit Methylisobutylketon als Schleppmittel ca. 36 Tle. Reaktionswasser entfernt. Danach wird das Methylisobutylketon unter verminderter Druck abgezogen, die Masse bei ca. 80 °C mit 192 Tlen. 30 %iger Essigsäure (36 mmol pro 100 g des Festharzes) neutralisiert und mit 1880 Tlen. voll entsalzten Wassers ("VEW") auf einen Festkörper-Massenanteil von ca. 45 % verdünnt.

10

15

Beispiel 6

6.1 Herstellung des in den Lacken eingesetzten Bindemittels gemäß EP-A 0 209 857, Beispiel 1

In einem geeigneten Reaktionsgefäß wurden 220 Tle. Nonylphenol (1 mol) mit 130 Tlen. Diäthylaminopropylamin (1 mol) und 100 Tlen. Toluol auf 75 °C erwärmt und dem Ansatz anschließend unter leichtem Kühlen 33 Tle. Paraformaldehyd, 91 %ig (1 mol) zugegeben. Die Temperatur wurde langsam gesteigert, bis sich eine zügige azeotrope Destillation einstellte. Nach Abtrennen von 21 Tlen. Reaktionswasser wird das Toluol unter verminderter Druck abdestilliert und das Produkt in 167 Tlen. Diäthylenglycoldimethyläther gelöst.

25

30

Die so erhaltene Lösung wurde bei 30 bis 40 °C unter Kühlung mit 304 Tlen. (1,0 mol) eines mit 2-Äthylhexanol halbblockierten Toluylendiisocyanats versetzt und die Temperatur von 40 °C ca. 1,5 Stunden gehalten, bis kein Isocyanat mehr nachweisbar war. Anschließend wurden 475 Tle. eines Epoxidharzes auf Basis von Bisphenol A (EV-Wert ca. 475 g/mol; SEG ca. 2100 mmol/kg) in 200 Tlen. Propylenglykolmonomethyläther gelöst und nach Zusatz von 835 Tlen.

des oben hergestellten Vorproduktes bei 95 bis 100 °C solange miteinander reagiert, bis kein Epoxid mehr nachzuweisen war. Der Festkörper-Massenanteil betrug ca. 75 %.

5 6.2 Herstellung der Bindemittel-Dispersion

In einem geeigneten Behälter wurden 2300 Tle. VEW und 32 Tle. wäßrige Ameisensäure (5 mol/l) vorgelegt und unter Rühren 620 Tle. des Bindemittels aus Beispiel 6.1 zugesetzt. Der Festkörper-Massenanteil betrug ca. 15,8 %.

10

Beispiel 7

Herstellung einer KTL-Dispersion

a) 832 Tle. eines Monocarbonats eines Epoxidharzes auf der Basis von Bisphenol A (®Epikote 828) werden mit 830 Tlen. eines handelsüblichen Polycaprolactonpolyols (®CAPA 15 205) und 712 Tlen. Diäthylenglykoldimethyläther gemischt und bei 70 bis 140 °C mit einem Massenanteil von ungefähr 0,3 % BF₃-Diäthyläther-Komplex zur Reaktion gebracht, bis kein Epoxid mehr nachzuweisen war. Zu diesem Produkt (Festkörper-Massenanteil 70 %, 2 mol Carbonat-Gruppen) wurden bei 40 bis 80 °C in Gegenwart eines Massenanteils von 0,3 % Zn-Acetylacetonat als Katalysator 307 Tle. eines Umsetzungsproduktes aus 174 Tlen. Toluylendiisocyanat (2 mol Isocyanatgruppen) mit 137 Tlen. 2-Äthylhexanol mit einem Massenanteil an Isocyanatgruppen von ca. 12,8 % unter Zusatz eines Massenanteils von 0,3 % Benzyltrimethylammoniumhydroxid (®Triton B) gegeben. Es wurde soweit umgesetzt, bis kein Isocyanat mehr nachzuweisen war, und dann mit Diäthylenglykoldimethyläther auf einen Festkörper-Massenanteil von ca. 70 % eingestellt.

25

b) Zu 1759 Tlen. eines Bicarbonats eines Epoxidharzes auf der Basis von Bisphenol A (®Epikote 1001) wurden bei 60 bis 80 °C 618 Tle. eines Umsetzungsproduktes aus 348 Tlen. Toluylendiisocyanat (80 % 2,4-Isomeres; 20 % 2,6-Isomeres) mit 274 Tlen. 2-Äthylhexanol mit einem restlichen Massenanteil an Isocyanatgruppen von ca. 12,8 % unter Zusatz eines Massenanteils von 0,3 % Benzyltrimethylammoniumhydroxid als Katalysator langsam zugegeben. Die

Reaktion wurde fortgesetzt, bis kein Isocyanat mehr nachzuweisen war. Zu 860 Tlen. Bishexamethylentriamin in 2315 Tlen. Methoxypropanol gelöst wurden bei einer Temperatur von 20 bis 40 °C 622 Tle eines Umsetzungsprodukte aus 137 Tlen. 2-Äthylhexanol mit 174 Tlen. Toluylendiisocyanat (Isocyanatgruppen-Massenanteil ca. 12,8 %) unter 5 Benzyltrimethylammoniumhydroxid-Katalyse (0,3 %) zugegeben und solange umgesetzt, bis kein Isocyanat mehr nachzuweisen war. Dann wurden 4737 Tle. des Umsetzungsproduktes b) und 3246 Tle. des Reaktionsproduktes a) (jeweils gelöst in Diäthylenglykoldimethyläther; Festkörper-Massenanteil ca. 70 %) zugegeben und bei 60 bis 90 °C zur Reaktion gebracht. Bei einer Aminzahl von ca. 32 mg/g wurde die Reaktion beendet. Das entstehende Produkt wurde 10 unter verminderter Druck auf einen Festkörper-Massenanteil von ca. 85 % eingeengt. Es wurde mit Ameisensäure neutralisiert (30 mmol pro 100 g des Festharzes) und mit deionisiertem Wasser in eine Dispersion mit einem Festkörper-Massenanteil von 40 % überführt.

Die Prüfung der Wirksamkeit der erfundungsgemäßen Anti-Krater-Mittel erfolgte analog dem 15 Beispiel 4. Es wurden entsprechende Ergebnisse erhalten.

Patentansprüche

1. Verwendung von Homopolymeren oder Copolymeren des 2-Äthylhexylacrylats in Form von Lösungspolymerisaten als Zusatz in wäßrigen, kathodisch abscheidbaren Lacken zur Unterdrückung der Bildung von Oberflächenstörungen auf Lackfilmen, wobei der Massenanteil der Comonomeren in der zur Herstellung der Copolymeren eingesetzten Monomerenmischung 35 % nicht überschreitet, und wobei der Massenanteil des Homo- oder Copolymeren des 2-Äthylhexylacrylats in dem Festharz des Beschichtungsmittels 0,5 bis 5 % beträgt, und wobei die Comonomeren ausgewählt sind aus linearen, cyclischen oder verzweigten Alkylacrylaten mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen im Alkylrest und linearen, cyclischen oder verzweigten Hydroxyalkylacrylaten mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen im Hydroxyalkylrest.
- 10 2. Verfahren zur Herstellung von kathodisch abscheidbaren Beschichtungsmittel-Zusammensetzungen, die Homo- oder Copolymer des 2-Äthylhexylacrylats als Additiv zur Unterdrückung von Oberflächenstörungen enthalten, wobei das Homo- oder Copolymer dem Bindemittelharz vor dessen Emulgierung in Wasser zugesetzt wird.
- 15 3. Verfahren zur Herstellung von kathodisch abscheidbaren Beschichtungsmittel-Zusammensetzungen, die Homo- oder Copolymer des 2-Äthylhexylacrylats als Additiv zur Unterdrückung von Oberflächenstörungen enthalten, wobei das Homo- oder Copolymer in Gegenwart eines Emulgators in Wasser dispergiert wird, und diese Dispersion anschließend zu der wäßrigen KTL-Beschichtungsmittelzusammensetzung zugefügt wird.
- 20 4. Wäßrige Beschichtungsmittel-Zusammensetzungen enthaltend kathodisch abscheidbare Bindemittel und ein Homo- oder Copolymer des 2-Äthylhexylacrylats, wobei dessen Menge so gewählt wird, daß sein Massenanteil bezogen auf die Summe der Massen aller Festharze in der Beschichtungsmittelzusammensetzung 0,5 bis 5 % beträgt, und wobei der Massenanteil der Comonomeren in der zur Herstellung der Copolymeren des 2-Äthylhexylacrylats eingesetzten Monomerenmischung 35 % nicht überschreitet.
- 25 5. Unterdrückung der Bildung von Oberflächenstörungen auf Lackfilmen, wobei der Massenanteil der Comonomeren in der zur Herstellung der Copolymeren eingesetzten Monomerenmischung 35 % nicht überschreitet, und wobei der Massenanteil des Homo- oder Copolymeren des 2-Äthylhexylacrylats in dem Festharz des Beschichtungsmittels 0,5 bis 5 % beträgt, und wobei die Comonomeren ausgewählt sind aus linearen, cyclischen oder verzweigten Alkylacrylaten mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen im Alkylrest und linearen, cyclischen oder verzweigten Hydroxyalkylacrylaten mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen im Hydroxyalkylrest.
- 30

5. Wäßrige Beschichtungsmittel-Zusammensetzungen enthaltend kathodisch abscheidbare Bindemittel und ein Homo- oder Copolymer des 2-Äthylhexylacrylats, dadurch gekennzeichnet, daß das kathodisch abscheidbare Bindemittel ein Reaktionsprodukt aus einem Epoxypolymer und einem Amin enthält.

5

6. Verfahren zur Beschichtung elektrisch leitfähiger Substrate, bei dem
a) das Substrat in ein wäßriges Elektrotauchlackbad eingetaucht wird, das mindestens ein kathodisch abscheidbares Kunstharz enthält,

b) eine elektrische Spannung angelegt wird, die größer als die Abscheidespannung dieses Kunstharzes ist, wobei das Substrat als Kathode geschaltet ist,

c) durch das Fließen eines Gleichstroms ein Film des entladenen Kunstharzes auf dem Substrat abgeschieden wird,

d) das Substrat aus dem Bad entfernt und gegebenenfalls abgespült wird, und

e) der abgeschiedene Lackfilm auf dem Substrat eingebrannt wird,

10 dadurch gekennzeichnet, daß das Elektrotauchlackbad ein Homo- oder Copolymer des 2-Äthylhexylacrylats enthält.

15 7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Elektrotauchlackbad als kathodisch abscheidbares Kunstharz ein Epoxid-Amin-Addukt enthält.

20

8. Substrat, beschichtet nach dem Verfahren des Anspruchs 6.

-.-.-

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 99/02947

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C09D/44

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 639 361 A (KLAUS HÜMKE ET AL.) 17 June 1997 (1997-06-17) column 1, line 13 - line 20 column 2, line 56 column 7, line 22 - line 27; claim 1 abstract ---	1-8
X	US 5 089 101 A (HIROKAZU HAYASHI ET AL.) 18 February 1992 (1992-02-18) column 3, line 55 - line 60 column 7, line 1 - line 26; claims 1,6 ---	1-8
A	US 5 739 185 A (HIDEHIKO HANEISHI ET AL.) 14 April 1998 (1998-04-14) column 7, line 12 -column 8, line 13; claim 1 --- -/--	1-8

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 August 1999

Date of mailing of the international search report

22 09. 1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentstaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Barbro Nilsson

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No

PCT/EP 99/02947

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>EP 0 785 034 A (KANSAI PAINT CO. LTD.) 23 July 1997 (1997-07-23) page 7, line 51 -page 8, line 6; claim 1 abstract</p> <p>---</p>	1-8
A	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 9833 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A14, AN 98-379801 XP002900576 & JP 10 110124 A (NIPPON PAINT CO LTD), 28 April 1998 (1998-04-28) abstract</p> <p>-----</p>	1-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internat'l Application No

PCT/EP 99/02947

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 5639361	A 17-06-1997	DE 4308428 A AT 169949 T BR 9406005 A CN 1119452 A,B DE 59406737 D WO 9421736 A EP 0689568 A ES 2123129 T JP 8507808 T		22-09-1994 15-09-1998 02-01-1996 27-03-1996 24-09-1998 29-09-1994 03-01-1996 01-01-1999 20-08-1996
US 5089101	A 18-02-1992	JP 2229869 A		12-09-1990
US 5739185	A 14-04-1998	JP 8060047 A JP 8120495 A EP 0705888 A US 5824424 A		05-03-1996 14-05-1996 10-04-1996 20-10-1998
EP 785034	A 23-07-1997	JP 9192588 A CA 2195607 A US 5756221 A		29-07-1997 23-07-1997 26-05-1998
JP 10110124	A 28-04-1998	NONE		

THIS PAGE BLANK (USPTO)